

AMORPHOUS PERFLUORINATED COPOLYMER**Publication number:** JP2003040938**Publication date:** 2003-02-13**Inventor:** APOSTOLO MARCO; TRIULZI FRANCESCO;
ARCELLA VINCENZO; TORTELLI VITO; CALINI
PIERANGELO**Applicant:** AUSIMONT SPA**Classification:****- international:** G02B6/00; B29D11/00; C08F8/20; C08F8/22;
C08F214/18; C08F216/12; C08F234/00; C08J5/00;
C08K5/00; C08L29/10; G02B1/04; G02B6/00;
B29D11/00; C08F8/00; C08F214/00; C08F216/00;
C08F234/00; C08J5/00; C08K5/00; C08L29/00;
G02B1/04; (IPC1-7): C08F216/12; C08F8/20;
C08F214/18; C08F234/00; C08J5/00; C08L29/10;
G02B1/04; G02B6/00**- european:** B29D11/00G10; C08F8/22; G02B1/04D2**Application number:** JP20020131704 20020507**Priority number(s):** IT2001MI00921 20010507; IT2002MI00833 20020419**Also published as:**

EP1256592 (A1)

US6809166 (B2)

US2002177667 (A)

Report a data error he**Abstract of JP2003040938**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an amorphous perfluorinated copolymer having substantially no unstable polar end-group, polymer Tg of ≥ -120 deg.C and a narrow distribution of the monomer composition. **SOLUTION:** The amorphous perfluorinated copolymer is composed of a cycloperfluorinated unit derived from at least two different perfluorinated comonomers and optionally a unit derived from a perfluorinated monomer (perfluoroolefin) containing at least one olefinic unsaturation, or is composed of cycloperfluorinated unit and a unit derived from a perfluorinated monomer containing at least one olefinic unsaturation.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40938

(P2003-40938A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 F 216/12		C 0 8 F 216/12	2 H 0 5 0
8/20		8/20	4 F 0 7 1
214/18		214/18	4 J 0 0 2
234/00		234/00	4 J 1 0 0
C 0 8 J 5/00	C E R	C 0 8 J 5/00	C E R

審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-131704(P2002-131704)	(71) 出願人	392001645 オーシモント エス. ビー. エー. AUSIMONT SOCIETA PER AZIONI イタリア、ミラノ ピアッツェッタ マウ リリオ ボッシ 3
(22) 出願日	平成14年5月7日 (2002.5.7)	(72) 発明者	マルコ アポストロ イタリア、ノヴァラ、28043 ベリンザゴ、 ヴィア カロラ 28
(31) 優先権主張番号	M I 2 0 0 1 A 0 0 0 9 2 1	(74) 代理人	100065248 弁理士 野河 信太郎
(32) 優先日	平成13年5月7日 (2001.5.7)		
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		
(31) 優先権主張番号	M I 2 0 0 2 A 0 0 0 8 3 3		
(32) 優先日	平成14年4月19日 (2002.4.19)		
(33) 優先権主張国	イタリア (I T)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非晶質ベルフルオロ化コポリマー

(57) 【要約】

【課題】 -不安定な極性末端基が実質的に存在しない、-120°C以上のポリマーT_gを有する、モノマー組成物が狭い分布である非晶質ベルフルオロ化コポリマーを提供することを課題とする。

【解決手段】 少なくとも2つの異なるベルフルオロ化コモノマーから由来の環状ベルフルオロ化単位と任意に、少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有するベルフルオロ化モノマー (ベルフルオロオレフィン) 由来の単位とからなるか、または環状ベルフルオロ化単位と少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有するベルフルオロ化モノマー由来の単位とからなる、非晶質ベルフルオロ化コポリマーにより上記の課題を解決する。

【特許請求の範囲】、

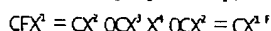
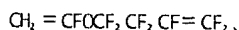
【請求項1】 次の特性の組合せ：不安定な極性末端基が実質的に存在しない〔その末端基は特に-COF、-COOHまたはそれらのアミド誘導体、エステルまたは塩であり、これらの基はNicoletNexusFT-IR装置でのフーリエトランスフォームIRスペクトロスコピー（256スキャンニング、分解能 2cm^{-1} ）で測定する（但し、5mm直径で50～300ミクロン厚の焼結ポリマー未ベレットで、当初 4000cm^{-1} と 400cm^{-1} の間でスキャンニングを行い、ベレットをアンモニア蒸気で飽和の環境に12時間保持し、最後に当初のIRスペクトルと同じ条件下でIRスペクトルを測定）。2つのスペクトルが未処理サンプルのスペクトル（当初スペクトル）のシグナルから、アンモニア蒸気に暴露後のサンプルのスペクトルに対応するものを排除してつくられる。"差異"スペクトルが、次式差異スペクトル／〔ベレット重量(g)／ベレット面積(cm^2)〕

で標準化して得られる。アンモニア蒸気と反応し、IRスペクトルでの検出可能なピークを生ずる末端基（COOHとCOF基）に関連した光学濃度が測定される。次に光学濃度を、M. Pianca et alのJ.Fluorine Chem 95(1999), 71～88の73頁表1に示された吸光係数を用いて mmol/kg ポリマーに変換し、得た値が、極性末端基/kgポリマーとして、残渣の極性末端基の濃度となる。弗素化後の非晶質（ベル）フルオロ化ポリマーのスペクトルで、COOH基のバンド（ $1900\sim 1830\text{cm}^{-1}$ ）は検出されず、方法の検出限界は $0.05\text{mmol}/\text{kg}$ ポリマーである。〕、

-120℃好ましくは125℃以上のポリマーT_gを有する、一次のテストで測定し、非晶質ベルフルオロ化コポリマーについてモノマー組成物が狭い分布である〔ポリマーをベルフルオロヘプタン溶媒に溶解し、0.2ミクロンの最大孔径のPPFFフィルターで濾過後に、フィルター上にポリマー残渣が残らず、従って濾過前後のフィルター重量は不変である〕、を有し、

少なくとも2つの異なるベルフルオロ化モノマーから由来の環状ベルフルオロ化単位と任意に、少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有し非環状または重合中環化しないベルフルオロ化モノマー（ベルフルオロオレフィン）由来の単位とからなるか、または環状ベルフルオロ化単位と少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有する非環状または重合中環化しないベルフルオロ化モノマー由来の単位とからなる、非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

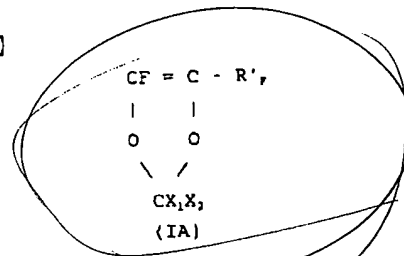
【請求項2】 環状構造を有するポリマーを与えるベルフルオロ化モノマーが、
-ベルフルオロジオキソール（任意に1または2つの弗素原子が塩素原子に置換される）、および
-次式の非共役ジエン、



（式中 X^1 と X^2 は、互いに同一または異なって、FまたはCl、 X^3 と X^4 は互いに同一または異なってFまたは CF_3 、これらは重合中環化重合する）から選択される請求項1による非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項3】 ベルフルオロジオキソールが、次の構造を

【化1】



【式中 R'_1 はF、 R_1 または OR_1 （ R_1 は1～5の炭素原子を有する線状または可能なとき分枝状のベルフルオロアルキル基）、 X_1 と X_2 は同一または異なってFまたは CF_3 ）を有する請求項2による非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項4】 式(IA)で、 $\text{R}'_1 = \text{OR}_1$ （ R_1 が好ましくは CF_3 ）、 $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{F}$ （TTD）である請求項3による非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項5】 式(IA)で、 $\text{R}'_1 = \text{F}$ 、 $\text{X}_1 = \text{X}_2 = \text{F}$ の化合物で(PD)である請求項3による非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項6】 少なくとも1つのエチレン不飽和を含有する、非環状ベルフルオロ化モノマーまたは重合中環化をしないベルフルオロ化モノマーが、 $-\text{C}_1\sim\text{C}_6$ ベルフルオロオレフィン、例えばTFF、ヘキサフルオロプロペン（HFP）；-（ベル）フルオロアルキルビニルエーテル（PAVE） $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_1$ （ R_1 は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ （ベル）フルオロアルキル、例えば CF_3 、 C_2F_5 、 C_4F_9 ）；および-ベルフルオロオキシアルキルビニルエーテル $\text{CF}_2 = \text{CFOX}$ （ X は $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキル、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ オキシアルキル、1以上のエーテル基を有する $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ ベルフルオロオキシアルキル、たとえばベルフルオロ-2-ブロボキシ-ブロビル）から選択される請求項1～5の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項7】 1つまたは2つの塩素原子を含有する非環状 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ フルオロオレフィンもしくは重合中環化しないもの、例えばクロロトリフルオロエチレン（CTFE）からなる請求項1～6の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項8】 非晶質ポリマーが、任意に、少なくとも1つのオレフィン不飽和を含有する非環状もしくは重合中環化しないベルフルオロ化モノマー由来の単位を含むとき、異なる環状モノマー類、または環状モノマーと重合中環化するモノマーの何れかから由来の環状単位を含むことからなる請求項1～7の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項9】 異なる環状モノマー類、または環状モノマーと重合中環化するモノマーの何れかから由来の環状

単位のモルパーセントで表わした量は、 $60 \sim 100$ モル%、好ましくは $80 \sim 100$ モル%の範囲である請求項8による非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項10】 非晶質ポリマーが、非環状または重合中環化しないベルフルオロ化モノマーで少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有するものから由来する単位を含有する際、環状モノマーから、もしくは2つの異なる環状モノマーから、または環状モノマーと重合中環化するモノマーから由来の環状単位を含む請求項1～7の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項11】 環状モノマーから、2つの異なる環状モノマーから、または環状モノマーと重合中環化するモノマーとから由来の環状単位についてモル%で表わした量が、 $60 \sim 99.5$ モル%、好ましくは $80 \sim 95$ モル%の範囲である請求項10による非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項12】 任意に、請求項6～7のベルフルオロオレインから選択された第2の非環状もしくは重合中環化しない非環状ベルフルオロオレインで、既に存在するものと異なるものを $0 \sim 20$ モル%好ましくは 10 モル%以下の量で存在する請求項10～11による非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項13】 TTD構造を有する式(IA)のベルフルオロジオキソールとTFE、またはTTD構造を有する式(IA)のベルフルオロジオキソールとPD構造を有する式(IA)のベルフルオロジオキソールとを共重合して得ることができる請求項1～12の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化コポリマー。

【請求項14】 次の工程：

I) 非晶質ベルフルオロ化ポリマーを、重量%で表わし、 $0.5 \sim 15$ 、好ましくは $3 \sim 8$ の濃度で、 $5.5 \sim 8.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ の溶解パラメータ〔ポリマーハンドブック3版、III519頁（Brandrup & Immergut編集）に定義〕を有する弗素化に不活性な溶媒に溶解し、

II) ポリマー溶液を、 $200 \sim 500\text{nm}$ の波長の紫外線照射下、 100°C 以下の温度で、任意に不活性ガスとの混合での元素状弗素で処理して弗素化し、

III) 最大孔直径 $0.2\mu\text{m}$ のPTFEフィルターで溶液を濾過し、濾液（光学的応用に使用できる発明の非晶質ベルフルオロ化ポリマー含有）を回収し

IV) 任意に、溶媒を除去し、かつ光学的応用に使用できる非晶質ベルフルオロ化ポリマー）を回収することからなる、唯一の環状モノマーからでもまたは重合中環化するモノマーから由来の環状単位により形成された、ホモポリマーをも含む、請求項1～13の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化ポリマーの製法。

【請求項15】 工程I)で、 $5.5 \sim 8.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ の溶解パラメータ（ポリマーハンドブック3版VII519頁（Brandrup & Immergut編集）に定義）を有する弗素化に不活性な溶媒が、ベルフルオロヘプタン、ベルフルオ

ロブチル-テトラヒドロフラン、ベルフルオロプロピル-テトラヒドロピラン、 $\text{bp}165^\circ\text{C}$ のベルフルオロポリエーテルおよび3級ベルフルオロアミンから選択される請求項14による方法。

【請求項16】 工程I)の有機溶液に、ベルフルオロポリマーに対する重量%で、 $1 \sim 30$ 好ましくは $5 \sim 20$ の量で、ドーピング化合物が任意に添加される請求項14～15による方法。

【請求項17】 工程II)の反応温度は、 $0^\circ\text{C} \sim +100^\circ\text{C}$ 好ましくは $+20^\circ\text{C} \sim +50^\circ\text{C}$ であるクレーム14～16の何れか1つによる方法。

【請求項18】 工程III)で、濾過を行う温度は、 $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲で、好ましくは室温（ $20 \sim 25^\circ\text{C}$ ）である請求項14～16の何れか1つによる方法。

【請求項19】 請求項1～13の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化ポリマーからなるプレフォーム。

【請求項20】 任意に、ベルフルオロポリマーの重量%で表わしてトータル量で、 $1 \sim 30$ 、好ましくは $5 \sim 20$ の添加物、好ましくはドーピング剤および/またはベルフルオロポリエーテルを含有するクレーム19によるプレフォーム。

【請求項21】 ドーピング剤は、実質的にC-H結合がないフルオロ化合物で、芳香環例えばベンゼンまたはナフタリン、およびまたはCl、BrとIから選択された1以上のハロゲン原子、または例えばケトン基あるいはエーテル官能のような官能基を含有する低分子化合物、オリゴマーおよびポリマーからなる群から選択される請求項20によるプレフォーム。

【請求項22】 ドーピング剤が、1,3-ジプロモテトラフルオロベンゼン、1,4-ジプロモテトラフルオロベンゼン、2-プロモテトラフルオロベンゾトリフルオライド、ハロゲンペンタフルオロベンゼン（ハロゲンは請求項2に定義のもの）、デカフルオロベンゾフェノン、ベルフルオロアセトフェノン、ベルフルオロジフェニル、クロロヘプタフルオロナフタレン、プロモヘプタフルオロナフタレン、クロロトリフルオロエチレンオリゴマーであり、任意に、請求項6に示したモノマーから選択された第2のベルフルオロオレフィン系モノマーを含む請求項21によるプレフォーム。

【請求項23】 鎖中に、次の単位： $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_n\text{O}-$ （ n は2～3の整数）、 $-\text{CFX}_n\text{O}-$ （ X_n はF、 CF_3 ）の1以上を含有し、 $300 \sim 10000$ 好ましくは $500 \sim 2500$ の数平均分子を有するベルフルオロポリエーテルからなる請求項19～22の何れか1つによるプレフォーム。

【請求項24】 請求項1～13の何れか1つによる非晶質ベルフルオロ化ポリマーまたは請求項19～23の何れか1つによるプレフォームから得ることができる光学応用の製造品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、光学応用特に光ファイバー用の非晶質ベルフルオロ化ポリマー、それから得られたプレフォームおよびそのポリマーの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】用語“プレフォーム”は、一般に、光学特性を有するポリマーで形成されたコンパクトで透明な固体を意味する。ポリマーの光ファイバー（POF）は、コア-シース構造を有する。コアが水晶または多成分ガラスである光学繊維に比較し、POFは、一般に次の利点を示す。

-より高い直径

-改善された柔軟性（“曲げテスト”による）

-改善された数開口（コアとシースの屈折率の差）

-改善された光源への結合容易性

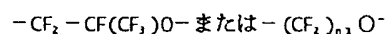
ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンまたはポリカーボネートのコアとベルフルオロアルキルメタクリレートポリマーのシースを有するポリマーの光ファイバーが現在市場にある。400~600nmの波長で、ポリメチルメタクリレートPOFは、150~400dB/kmのオーダーの良好な減衰量（attenuation）を示す。650nmより高い波長で、POFの減衰量は、非常に高い、このことは、産業スケールで、近赤外線までの700nmより高い波長の光源が使用されることから欠点となる。

【0003】米国特許第4,966,435号では、可視スペクトルと近赤外の両方の光に良好な透過率と優れた耐熱性を有するPOFを記載している。そのファイバーは、コアがPDまたはPDDベルフルオロジオキソールのコポリマーである。そのコポリマーは、実質的に非晶質で100°C以上のT_g。モノマーの機能で1.29~1.40の間に調節できる屈折率を有し、かつ均一な直径を有する光ファイバーに容易に変換できる。この実質的に非晶質コポリマーの耐熱性は高く、不安定な末端基の数は、5meq/kgより低く、好ましくは2meq/kgより低い。末端基の数の減少は、ポリマーをアミンまたはアルコールと処理し、次いでポリマーのT_g以下で20°C~200°Cの間の温度で、弗素を反応させて得られる。シースはPD/TFEコポリマーで形成される。この特許により得られるコア-シースファイバーは、650nmで270dB/km、780nmで330dB/km、1550nmで285dB/kmの減衰量を有する。この値は、760~1550nmの範囲で100dB/km以上の減衰量が要求される“ラストマイル（last mile）”またはLAN（Local Area Network）応用には高すぎる。

【0004】EP第710,855号は、非晶質ポリマーと、この非晶質ポリマーの屈折率と少なくとも0.001単位異なる屈折率の少なくとも他のポリマー（ドーピング剤）で形成される改善されたバンド幅を有するグレーデッド屈折率のPOFを記載している。ドーピング剤は、中心からケーブル周辺に濃度傾斜をするようにファイバー中に

分布される。フルオロポリマーは、環状構造を含有する。すなわち、特に、アリサイクリックコポリマーが用いられると、減衰量は、700~1500nmの濃度で100dB/kmより高い。この減衰量はLAN応用にはあまりにも高い。

【0005】EP第752,598号は、上の特許のものと類似のグレーデッド屈折率のPOFを記載し、そこでは、ドーピング剤の濃度傾斜に対して特異の濃度傾斜の第3成分がファイバー直径に沿って一定のT_gを維持するのに用いられる。第3成分として、次の構造：



（式中n1は1~3の整数）のベルフルオロポリエーテルが使用されている。その特許の実施例では、82°CのT_gを有するファイバーが780nmで100dB/km、1550nmで65dB/kmの減衰量を有することができると記載されている。比較例では、PFPEが存在しないと、減衰量は780nmで400dB/km、1500nmで280dB/kmに増加し、一方T_gはコアの82°Cからシースの102°Cの範囲であることが示されている。PFPEが存在しないとマイクロ空所がファイバー中に存在する。この特許で得ることができる光ファイバーは、100°C以上のT_gをファイバーが必要とする（S. Ando et al, Chem Tech, 1994, 12月, 20~27頁）LAN応用に對し非常に低いT_gを有する欠点となる。

【0006】光学応用、特に次の特性の組合せを有する光ファイバー用の非晶質ベルフルオロ化ポリマーが入手可能とする必要性が感じられていた。

-500~1500nmの波長で100dB/kmより低い減衰値

-120°C以上のT_g

-高い耐熱性

-次のテストにより、非晶質ベルフルオロ化コポリマーのモノマー組成物の狭い分布（ポリマーをベルフルオロヘプタン溶剤に5w/w%の濃度で溶解し、0.2ミクロンの最大孔直径を有するPTFEフィルターで濾過後に、フィルター上にポリマー残分が残らない、かつ濾過前後のフィルターの重量が未変である）。

【0007】

【課題を解決するための手段】出願人は、この技術的課題を解決するベルフルオロ化非晶質ポリマーを予期に反し意外にも見出した。この発明の目的は、次の特性の組合せ：

-不安定な極性末端基が実質的に存在しない〔その末端基は特に-COF、-COOHまたはそれらのアミド誘導体、エステルまたは塩であり、これらの基はNicoletNexusFT-IR装置でのフーリエ変換赤外線分光法（FTIR）で測定する（但し、5mm直径で50~300ミクロン厚の焼結ポリマー未ベレットで、当初4000cm⁻¹と400cm⁻¹の間でスキャンを行い、ベレットをアンモニア蒸気で飽和の環境に12時間保持し、最後に当初のIRスペクトルと同じ条件下でIRスペクトルを測定）。2つのスペクトルが未処理サンプルのスペクトル（当初スペクトル）のシグナルか

ら、アンモニア蒸気に暴露後のサンプルのスペクトルに対応するものを控除してつくられる。“差異”スペクトルが、次式

差異スペクトル/[ペレット重量(q)/ペレット面積(cm²)]

で標準化して得られる。アンモニア蒸気と反応し、IRスペクトルでの検出可能なピークを生ずる末端基(COOHとCOF基)に関連した光学濃度が測定される。次に光学濃度を、M. Pianca et alのJ. Fluorine Chem 95(1999), 71~88の73頁表1に示された吸光係数を用いてmmol/kgポリマーに変換し、得た値が、極性末端基/kgポリマーとして、残渣の極性末端基の濃度となる。弗素化後の非晶質(ペル)フルオロ化ポリマーのスペクトルで、COOH基のバンド(1900~1830cm⁻¹)は検出されず、方法の検出限界は0.05mmol/kgポリマーである。]

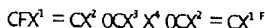
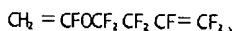
-120°C好ましくは125°C以上のポリマーT_gを有する、一次のテストで測定し、非晶質ペルフルオロ化コポリマーについてモノマー組成物が狭い分布である(ポリマーをペルフルオロヘプタン溶媒に溶解し、0.2ミクロンの最大孔径のPPFFフィルターで濾過後に、フィルター上にポリマー残渣が残らず、従って濾過前後のフィルター重量は不変である)、を有し、少なくとも2つの異なるペルフルオロ化モノマーから由来の環状ペルフルオロ化単位と任意に、少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有し非環状または重合中環化しないペルフルオロ化モノマー(ペルフルオロオレフィン)由来の単位とかなるか、または環状ペルフルオロ化単位と少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有する非環状または重合中環化しないペルフルオロ化モノマー由来の単位とかなる、非晶質ペルフルオロ化コポリマーである。

【0008】

【発明の実施の形態】この発明による非晶質ペルフルオロポリマーは実質的にC-H結合を含有しない。環状構造を有するポリマーを与えるペルフルオロ化モノマーは次から選択される。

-ペルフルオロジオキソール(任意に1または2つの弗素原子が塩素原子に置換される)、

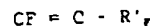
-次式の非共役ジエン、



(式中X¹とX²は、互いに同一または異なって、FまたはC1、X³とX⁴は互いに同一または異なってFまたはCF₃、これらは重合中環化重合する)。好ましいペルフルオロジオキソールは次の構造

【0009】

【化2】



【0010】(式中R'はF、R₁またはOR₁(R₁は1~5の炭素原子を有する線状または可能なとき分枝状のペルフルオロアルキル基)、X₁とX₂は同一または異なってFまたはCF₃)を有するものである。

【0011】式(IA)で、R' = OR₁(R₁が好ましくはCF₃)、X₁ = X₂ = Fが好ましく、この化合物はTTDとして知られるものである。他の好ましい環状モノマーは、式(IA)でR' = F、X₁ = X₂ = Fの化合物でPDとして知られている。少なくとも1つのエチレン不飽和を含有する、非環状ペルフルオロ化モノマーまたは重合中環化しないペルフルオロ化モノマーは次から選択される。

-C₂~C₆ペルフルオロオレフィン、例えばTFE)ヘキサフルオロプロペン(HFP);

20 - (ペル)フルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)CF₂ = CFOR₁(R₁はC₁~C₆(ペル)フルオロアルキル、例えばCF₃、C₂F₅、C₃F₇);

-ペルフルオロオキシアルキルビニルエーテルCF₂ = CFOX(XはC₁~C₆アルキル、C₁~C₆オキシアルキル、1以上のエーテル基を有するC₁~C₆ペルフルオロオキシアルキル、たとえばペルフルオロ-2-プロポキシ-プロピル。

30 【0012】この発明のペルフルオロ化ポリマーは、1つのエチレン不飽和を含有する非環状モノマーもしくは重合中環化しないモノマーとして、上記のモノマーに代えてまたは加えて、1つまたは2つの塩素原子を含有する非環状C₂~C₆フルオロオレフィンもしくは重合中環化しないもの、例えばクロロトリフルオロエチレン(CTFE)を含有できる。

40 【0013】非晶質ポリマーが、任意に、少なくとも1つのオレフィン不飽和を含有する非環状もしくは重合中環化しないペルフルオロ化モノマー由来の単位を含むとき、異なる環状モノマー類または環状モノマーと重合中環化するモノマーの何れかから由来の環状単位を含む。異なる環状モノマー類、または環状モノマーと重合中環化するモノマーの何れかから由来の環状単位のモルパーセントで表わした量は、60~100モル%、好ましくは80~100モル%の範囲である。

50 【0014】非晶質ポリマーが、非環状または重合中環化しないペルフルオロ化モノマーで少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有するものから由来する単位を含有する際、環状モノマーから、もしくは2つの異なる環状モノマーから、または環状モノマーと重合中環化するモノマーから由来の環状単位を含む。環状モノマーから、2つの異なる環状モノマーから、または環状モノマ

ーと重合中環化するモノマーとから由来の環状単位についてモル%で表わした量は、60～99.5モル%、好ましくは80～95モル%の範囲である。

【0015】少なくとも1つのオレフィン系不飽和を含有する非環状もしくは重合中環化しないベルフルオロ化モノマー由来の単位を、コポリマーが含有する際、任意に、上記の非環状もしくは重合中環化しないベルフルオロオレインから選択される第2の非環状もしくは重合中環化しない非環状ベルフルオロオレインで、既に存在するものと異なるものを0～20%モル%好ましくは10モル%以下の量で存在できる。

【0016】この発明による好ましいコポリマーは、TTD構造を有する式(IA)のベルフルオロジオキソールとTFE、またはTTD構造を有する式(IA)のベルフルオロジオキソールとPD構造を有する式(IA)のベルフルオロジオキソールとを共重合して得られるコポリマーである。

【0017】この発明の方法に付される前のジオキソールとそのコポリマーは、例えば米国特許第5,498,682号、同第5,883,177号による重合で作られる。非晶質ポリマーは、公知法により、エマルジョン、懸濁、バルクの重合法に作るができる。特に、非晶質ポリマーは、ラジカル開始剤、例えばアルカリもしくはアンモニウム過硫酸、過リン酸、過硼酸または過炭酸、任意に鉄、銅または銀塩または他の易酸化性金属との組合せの存在下、公知法による水性エマルジョン中でのモノマーの共重合で作る。反応媒体に、アニオン、カチオン、非イオン、水素化、弗素化界面活性剤も通常存在し、中でも弗素化界面活性剤が特に好ましい。重合反応は、一般に、25℃～150℃の温度で、10Mpaまでの圧力下で行われる。非晶質ベルフルオロ化コポリマーの製造は、米国特許第4,789,717号、同第4,864,006号により、(ベル)フルオロポリオキシアルキレンのマイクロエマルジョン中で行うのが好ましい。任意に、従来技術で周知の連鎖移動剤を使用することもできる。

【0018】この発明による非晶質ベルフルオロ化ポリマーについてモノマー（非重合体）組成物の狭い分布の測定は、次のテストで行うことができる。ポリマーをベルフルオロヘプタンに5w/w%の濃度で溶解する。最大孔直径0.2ミクロンのPTFEフィルターで溶液を濾過して、フィルター上にポリマー残渣が残らない。換言すると、濾過前後でのフィルター重量が不変である。

【0019】この発明の更なる目的は、次の工程：

1) 非晶質ベルフルオロ化ポリマーを、重量%で表わし、0.5%～15%、好ましくは3%～8%の濃度で、5.5～8.2(cal/cm³)^{1/2}の溶解パラメータ【ポリマーハンドブック3版、III519頁（Brandrup & Immergut編集）に定義】を有する弗素化に不活性な溶媒に溶解し、…
II) ポリマー溶液を、200～500nmの波長の紫外線照射下、100℃以下の温度で、任意に不活性ガスとの混合での元素状弗素で処理して弗素化し、

III) 最大孔直径0.2μmのPTFEフィルターで溶液を濾過し、濾液（光学的応用に使用できる発明の非晶質ベルフルオロ化ポリマー含有）を回収し

IV) 任意に、溶媒を除去し、かつ光学的応用に使用できる非晶質ベルフルオロ化ポリマー）を回収することからなる、唯一の環状モノマーからでもまたは重合中環化するモノマーから由来の環状単位により形成された、ホモポリマーをも含む、上記のベルフルオロ化ポリマーの製法を提供する。

10 【0020】工程I)で、5.5～8.2(cal/cm³)^{1/2}の溶解パラメータ【ポリマーハンドブック3版VII519頁（Brandrup & Immergut編集）に定義】を有する弗素化に不活性な溶媒を少なくとも用いなければならない。この溶解パラメータを満足する溶媒は、ガルデンD80として知られたベルフルオロヘプタン、ベルフルオロブチル-テトラヒドロフラン、ベルフルオロブチル-テトラヒドロピラン、ガルデンLS165として知られたbp165℃のベルフルオロポリエーテル、3級ベルフルオロアミンなどから選択される。

20 【0021】工程I)の有機溶液に、ベルフルオロポリマーに対する重量%で、1～30%好ましくは5～20%の量で、ドーピング化合物も任意に添加できる。ドーピング化合物（下記号）とは、屈折率がベルフルオロポリマーと少なくとも0.001単位好ましくは0.005単位異なるものを意味する。

【0022】工程II)で、使用される紫外線照射は、200～500nmの波長を有し、例えば水銀ランプHanauTQ150が使用できる。弗素化により、ポリマー中の極性末端基の量は減少し、上記のIRスペクトル法で非検出となる。そのため、残渣量は、0.05mmol/kgポリマーの方法の検出限界以下である。工程II)の反応温度は、0℃～+100℃好ましくは+20℃～+50℃である。

30 【0023】上記のように、弗素化前と後の極性末端基の測定は、50～300ミクロンの厚みの焼結ポリマー粉末ベレットで、IRスペクトロスコーピーにより4000cm⁻¹で走査を行う。弗素化は、IRスペクトロスコーピーで、COO基に関したバンド（3600～3500、1820～1770cm⁻¹）および/またはCOF基のバンド（1900～1839cm⁻¹）が検出されなくなったとき終了する。方法の検出限界は0.05mmol/kgポリマーである。

【0024】工程III)で、濾過を行う温度は、0℃～100℃の範囲で、好ましくは室温（20～25℃）である。

工程IV)で、溶媒は、公知の手段、例えば減圧下除去される。この発明による方法の終わりに得られる非晶質ベルフルオロ化ポリマーは、次の特性の組合せを示す。

— 500～1500nmの波長で100dB/kmより低い減衰値、
— 120℃以上のT_g
— 高い耐熱性

50 — 上記の定義のようなモノマー（非重合体）組成物の狭

い分布。

【0025】この発明の方法の終わりに、工程IVを行ったときに得られる非晶質ベルフルオロ化ポリマーは、加工してプレフォームを得ることができる。この場合、ポリマーは、例えば、ガラスまたは磁器、または半結晶性フルオロポリマー、例えばPFA、FEP、PTFEでコートした金属の容器に入れ、温度を、フルオロポリマーの T_g 以上、好ましくは、フルオロポリマーの T_g より 50°C ～ 100°C 高い値に上げる。温度を、ポリマーに重力により圧の付加により圧縮させるのに十分な時間保持する。真空と加圧サイクルを任意に使用することもできる。処理の終わりに、温度を徐々に室温に低下させる。このようにして、光学的应用に使用できる非晶質ベルフルオロ化ポリマーのプレフォームが得られる。

【0026】プレフォームは、任意に、ベルフルオロポリマーの重量%で表わしてトータル量で、1～30%、好ましくは5～20%の添加物、好ましくはドーピング剤および/またはベルフルオロポリエーテルを含有できる。使用されるドーピング剤は、実質的にC-H結合がないフルオロ化合物で、芳香環例えばベンゼンまたはナフタリン、およびまたはCl、BrとIから選択された1以上のハロゲン原子、または例えばケトン基あるいはエーテル官能のような官能基を含有する低分子化合物、オリゴマーおよびポリマーからなる群から選択できる。ドーパントの例は、1,3-ジプロモテトラフルオロベンゼン、1,4-ジプロモテトラフルオロベンゼン、2-プロモテトラフルオロベンゾトリフルオリド、ハロゲンペンタフルオロベンゼン（ハロゲンは上記のもの）、デカフルオロベンゾフェノン、ベルフルオロアセトフェノン、ベルフルオロジフェニル、クロロヘプタフルオロナフタレン、30 ブロモヘプタフルオロナフタレン、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー、任意に、上記のフルオロポリマーの非環状モノマーから選択された第2のベルフルオロオリフィン系モノマー。

【0027】プレフォームに含有できる他の光学成分は、鎖中に、次の単位： $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_n\text{O}-$ (n は2～3の整数)、 $-\text{CFX}_2\text{O}-$ (X はF、 CF_3)の1以上を含有し、好ましくは300～1000より好ましくは500～2500の数平均分子を有するベルフルオロポリエーテルで、ドーピング剤および T_g 調整剤として使用できるものである。このベルフルオロポリエーテル化合物は、先行技術で知られ市販されている。

【0028】この発明の方法で得ることができる、唯一つの環状モノマーからでもまた重合中環化するモノマーから由来の環状単位で形成されたホモポリマーは市販で入手し得るホモポリマー（但し、この発明により弗素化と濾過工程に付されていない）に対し新規である。

【0029】この発明の方法で得ることができるポリマーと任意に他の上記の化合物（ドーピング剤とベルフルオロポリエーテル）も含有する対応のプレフォームは、50

500～1500nmの波長で高い透明性で特徴付けられ、光学応用の製造品、例えば、光学導波管、光学部材、光学レンズと窓、光ファイバグレーデッドインデックスとステップインデックスを製造するのに使用できる。本出願人の行ったテストで、波長を400から1550nmに増大して、減衰量は減少する傾向である。そのため、この発明の実施例で示すように514nmで測定した減衰値に基づき、より高い波長での減衰量は、514nmで測定した値に等しいかまたは低い。以下の実施例は本発明の説明のために挙げられ、この実施例により本発明は限定されない。

【0030】

【実施例】減衰量測定法

減衰量の計算は、Koike et Al., *Macromolecules*, vol. 25 4807頁, 1992で報告された方法により行っている。小型透明固体円柱状の形状でのポリマーをレーザー光拡散(LLS)技術により拡散測定に付す。LLS測定は、トルエンに浸漬した光学ガラス試験管中で蒸留水に浸漬したポリマー円柱で行う。波長は514.5nmであり、レーザーパワーは400 μm の検出能ピンホールで90mWに固定している。測定の間、空間平均値を保つために、試験片を25rpmの回転下に維持する。拡散は、0.5秒の収集時間で、90°で測定される。減衰量は、角度に依存しない拡散強度を考慮して計算される。計算において、拡散光の垂直成分のみが考慮されている。

【0031】IR分光法による極性（イオン性）末端基決定

少量の試験片（3.5mg）を加圧し（3.5ton/ cm^2 ）、5mm直径で100ミクロン厚さを有するベレットを製造する。4000～400 cm^{-1} のスペクトルを、Nicolet（商標）Nexus FT-IR装置（250走査、分解能2 cm^{-1} ）によって記録する。ベレットをアンモニア蒸気で飽和した環境中に移す。12時間後、試験片をアンモニア飽和環境から取り出し、IRスペクトルを同じ条件下で再度記録する。試験片に関するスペクトルの信号からアンモニア蒸気にさらした後の試験片のスペクトルに対応する信号を引くことにより、“差”スペクトルを得、以下の式により標準化する：

“差スペクトル” / [ベレット重量(g) / ベレット面積(cm^2)]

アンモニア蒸気と反応させた末端基に関する光学濃度を、M. Pianca et Al., “End groups in fluoropolymers”, *J. Fluorine Chem.* 95 (1990), 71-84の73頁の表1に示された吸光率を使用して、mmol/kgポリマーに変換する。調べた値は、極性末端基のmmol/kgポリマーとして残留する極性末端基の濃度を表す。検出限界は、0.05mmol/kgポリ

リマーである。

【0032】ポリマーTg測定法

TgはDSCにより測定する。

モノマー組成物の狭い分散試験

以下の手順で試験を行う：溶解度パラメーター5.8のベルフルオロヘプタン中にポリマーを5w/w%濃度で溶解し、得られた溶液を0.2ミクロンの最大孔直径を有するPTFE膜上で濾過する。濾過後、フィルター上にポリマー残留物が残らない必要があり、すなわち濾過前後のフィルター重量が無変化である必要がある。

【0033】実施例1

20/80のコポリマーTFE/TTDの製造

650rpmで作動する攪拌機を備えた5リットルのAISI316オートクレーブに、オイルポンプにより真空にした後、脱イオン水2790mlと、

式： $\text{CF}_2\text{C}(\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}))_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{COOH}$ (式中、 $n/m=10$ で、平均分子量600)の酸末端基を有するベルフルオロポリアルキレン7.5ml；

30体積%の水性 NH_3 溶液7.5ml；

脱イオン水15ml

式： $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ (式中、 $n/m=20$ で、平均分子量450)のガルドン(商標)D02を4.5ml

を混合することにより得られたマイクロエマルジョン6.67g/リットル H_2O とを続けて加える。

【0034】オートクレーブを75℃まで加熱し、この温度で、33.3g/リットル H_2O のTTDを添加する。オートクレーブ内部の圧力をTFEガスにより1.4MPaにする。続いて、過硫酸カリウムの0.0925M溶液210mlを入れる。約10分後、反応を開始する。重量比TTD/TFE=1.4で液状TTDとガス状TFEを半連続法で供給することにより反応圧力を0.05MPaの内部圧力の減少毎に一定に維持する。約320gのTTDを全部供給した後、反応を停止する。ラテックスは、脱ガスされ、15重量%の固体濃度を有する。65w/w%で HNO_3 を添加することで凝固させ、ポリマーを液相から分離し、脱イオン水で2回洗浄し、85℃で100時間ストープで乾燥させる。

【0035】ポリマーTgは、モル比20/80のTFE/TTDによる組成物に対して、約134.7℃である。ベルフルオロヘプタン(Galden(商標)D80)中で30℃で測定した極限粘度値は、36.6cc/gに等しい。IR分析により、ポリマーは、6mmol/kgポリマーの極性COOH基の残留量を含んでいる。

【0036】実施例2

本発明の方法による光学用途用の20/80のコポリマーTFE/TTDの製造及びブレフォーム成果

白色粉末形状の実施例1のコポリマー255グラムを2

時間攪拌下に維持した3000mlのGalden(商標)D80に溶解する。機械攪拌機と水銀蒸気液浸UVランプ(Hanau TQ 150)を備えた5リットルのガラス製の光化学反応器中で、22℃で2時間窒素を供給することにより溶液を脱ガスし、次いで容量比1:1の窒素/フッ素混合物をUV照射の下に供給することにより、35℃で31時間フッ素化する。フッ素化後の溶液を、0.15MPaの圧力下で、フィルターにより最大孔直径0.2μmのPTFE膜上で濾過する。

【0037】フィルター上に残留する化合物は、IRスペクトル及びDSCにより特徴付けられる。IRスペクトルは、化合物がTTDを含むフッ化ポリマーであることを示す。DSC測定は、フィルター上に残存するフッ化ポリマーが、モル基準で50/50のTFE/TTDの組成に対応するTg100℃を示している。ポリマーIR分析は、極性基の濃度が0.05mmol/kgポリマー(測定限度)より低いことを示している。

【0038】乾燥ポリマーが得られるまで、50℃から280℃までの温度勾配による加熱を始めつつ、真空中で蒸留することで、濾過された溶液から溶媒を除去する。ポリマーを長さ20cmで直径2cmの試験管に入れ、1時間、280℃の温度で液状に維持し、次いで温度プロファイルを減少させながら12時間でゆっくり室温まで冷却する。2cm×5.2cmの大きさを有する円柱物が得られる。ポリマー円柱物は、上記したレーザー光拡散(LLS)技術による拡散測定に付される。減衰量は、514nmで $17 \times 10^{-5} \text{ dB/cm}$ (17dB/km)に等しい。

【0039】ポリマーIR分析は、極性基の濃度が0.05mmol/kgポリマー(測定限度)より低いことを示している。ポリマーを、Galden(商標)D80に5重量%の濃度で溶解し、最大孔直径0.2μmのPTFE膜上でろ過すると、フィルター上に残留物が残らない。1時間150℃で乾燥し、精密天秤により秤量したフィルターは、最初の重量と同じである。

【0040】実施例3(比較)

20/80のコポリマーTFE/TTDのフッ素化

0.2μmのPTFE膜上でろ過することを省略して、実施例1により製造されたポリマー250gを実施例2のように処理する。ポリマーIR分析は、極性基の濃度が0.05mmol/kgポリマー(測定限度)より低いことを示している。2cm×5.2cmの大きさを有する円柱物が得られる。ポリマー円柱物は、上記したレーザー光拡散(LLS)技術による拡散測定に付される。減衰量は、514nmで0.000927dB/cm (927dB/km)である。

【0041】ポリマーを、Galden(商標)D80に5重量%の濃度で溶解し、最大孔直径0.2μmのPTFE膜上でろ過すると、フィルター上に1.69gに等しい残留物が明らかに残る。フィルター上に残る化合

物は、IRスペクトル及びDSCにより特徴付けられる。IRスペクトルは、化合物がTTDを含むフッ化ポリマーであることを示す。DSC測定は、フィルター上に残存するフッ化ポリマーが、モル基準で50/50のTFE/TTDの組成に対応するTg100℃を示している。

【0042】実施例4

20/80のコポリマーTFE/TTDのフッ素化フッ化工程のみを省略して実施例2を繰り返す。ポリマーIR分析は、極性基の濃度が6mmol/kgポリマーであることを示している。2cm×5.2cmの大きさを有する円柱物が得られる。

【0043】ポリマー円柱物は、上記したレーザー光拡散(LLS)技術による拡散測定に付される。減衰量は、514nmで0.06dB/cm(6000dB/km)に等しい。ポリマーを、Galden(商標)D80に5重量%の濃度で溶解し、最大孔直径0.2μmのPTFE膜上でろ過すると、フィルター上に残留物が残らない。1時間150℃で乾燥し、精密天秤により秤量したフィルターは、最初の重量と同じである。

【0044】実施例5

20/80のTFE/TTDコポリマーの製造約133.1℃のTgを有するポリマーが得られるまで、実施例1のコポリマーの製造を繰り返す。ベルフルオロヘプタン中、30℃の温度で測定された極限粘度値は35.2ml/gである。IR分析により、ポリマーは6mmol/kgポリマーの極性COOH基の残留量を含んでいる。

【0045】実施例6

実施例5で製造された非晶質フッ化ポリマーを使用する本発明の方法による光学用途用のコポリマーの製造及びプレフォーム成果

フッ化時間が31時間にかえて42時間であること以外、実施例5のポリマーを使用して、実施例2を繰り返す。フィルターに残った化合物は、IRスペクトル及びDSCにより特徴付けられる。IRスペクトルは、化合物がTTDを含むフッ化ポリマーであることを示す。DSC測定は、フィルター上に残存するフッ化ポリマーが、モル基準で50/50のTFE/TTDの組成に対応するTg100℃を示している。

【0046】ポリマーIR分析は、極性基の濃度が0.05mmol/kgポリマー(測定限度)より低いことを示している。実施例2に記載されたように溶媒を除去し、2cm×4.3cmの大きさを有する円柱物(プレフォーム)が得られるまでポリマーを処理する。ポリマー円柱物は、上記したレーザー光拡散(LLS)技術による拡散測定に付される。減衰量は、514nmで26×10⁻³dB/cm(26dB/km)に等しい。ポリ

マーを、Galden(商標)D80に5重量%の濃度で溶解し、最大孔直径0.2μmのPTFE膜上でろ過すると、フィルター上に残留物が残らない。1時間150℃で乾燥し、精密天秤により秤量したフィルターは、最初の重量と同じである。

【0047】実施例7

20/80のTFE/TTDコポリマーの製造約137.4℃のTgを有するポリマーが得られるまで、実施例1のコポリマーの製造を繰り返す。ベルフルオロヘプタン中、30℃の温度で測定された極限粘度値は40.0ml/gである。IR分析により、ポリマーは6mmol/kgポリマーの極性COOH基の残留量を含んでいる。

【0048】実施例8

実施例7で製造された非晶質フッ化ポリマーを使用する本発明の方法による光学用途用のコポリマーの製造及びプレフォーム成果

30時間のフッ化時間で、実施例7のポリマーを使用して、実施例2を繰り返す。ポリマーIR分析は、極性基の濃度が0.05mmol/kgポリマー(測定限度)より低いことを示している。

【0049】プレフォーム製造工程で、ポリマーを長さ20cmで直径2cmの試験管に入れ、1時間、280℃の温度で液状に維持し、次いで温度プロファイルを減少させながら24時間でゆっくり室温まで冷却する。2cm×6.34cmの大きさを有する円柱物が得られる。ポリマー円柱物は、上記したレーザー光拡散(LLS)技術による拡散測定に付される。減衰量は、514nmで12×10⁻³dB/cm(12dB/km)に等しい。ポリマーを、Galden(商標)D80に5重量%の濃度で溶解し、最大孔直径0.2μmのPTFE膜上でろ過すると、フィルター上に残留物が残らない。1時間150℃で乾燥し、精密天秤により秤量したフィルターは、最初の重量と同じである。

【0050】

【発明の効果】光学応用、本発明によれば、特に次の特性：

—500~1500nmの波長で100dB/kmより低い減衰値

—120℃以上のTg

40 —高い耐熱性

—次のテストにより、非晶質ベルフルオロ化コポリマーのモノマー組成物の狭い分布(ポリマーをベルフルオロヘプタン溶剤に5w/w%の濃度で溶解し、0.2ミクロンの最大孔直径を有するPTFEフィルターで濾過後に、フィルター上にポリマー残分が残らない、かつ濾過前後のフィルターの重量が未変である)の組合せを有する光学応用、例えば光ファイバー用の非晶質ベルフルオロ化ポリマーを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	タームコード (参考)
C 0 8 K	5/00	C 0 8 K	5/00
C 0 8 L	29/10	C 0 8 L	29/10
G 0 2 B	1/04	G 0 2 B	1/04
	6/00		6/00
	3 9 1		3 9 1
(72)発明者	フランチェスコ トリウルツィ	F ターム (参考)	2H050 AA13 AB42Z
	イタリア、20100 ミラノ、ヴィア マリ		4F071 AA26 AA39 AA86 AC03 AC07
	ネッティ 3		AE22 AF11 AF30 AH19 BA09
(72)発明者	ヴィンセンツォ アルセラ		BB13 BC17
	イタリア、ミラノ、20014 ネルヴィアノ、		4J002 BK001 EB116 EE036 FD206
	ヴィア ジョバンニ トゥエンティサード		GP00
	21		4J100 AC26R AC27R AE35R AE39R
(72)発明者	ヴィト トルテッリ		AE65Q AE78Q AF15Q AR32P
	イタリア、20100 ミラノ、ヴィアレ コ		BA04P BB07H BB07P BB11Q
	ルシカ 46		BB12P BB12Q CA04 CA05
(72)発明者	ピエランジェロ カリーニ		CA31 DA19 DA25 DA41 HA21
	イタリア、ミラノ、20017 ロー、ヴィア		HB03 HE14 HE22 JA33 JA35
	カブアナ 3		

BEST AVAILABLE COPY